Глава 9

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

В практике проведения работ по интенсификации добычи газа и газоконденсата на предприятиях газовой отрасли широко используются такие жидкости как метанол, диэтиленгликоль (ДЭГ).

Существующие химические методы анализа не позволяют надежно проводить раздельное определение этих жидкостей. Поэтому предлагаемые методы применимы только для вод, содержащих либо метанол, либо диэтиленгликоль.

Для определения присутствия примесей какой-либо из жидкостей в составе воды допустимо провести качественную реакцию, которая заключается в окислении метанола или ДЭГа бихроматом калия в концентрированной серной кислоте.

Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), раствор в H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3) готовят следующим образом: 6,46 г $K_2Cr_2O_7$ заливают 19,5 см^3 воды; аккуратно порциями приливают 250 см^3 H_2SO_4, тщательно перемешивая смесь во избежание скипаний частиц; после охлаждения переносят в емкость с хорошо притертой пробкой. Перед определением смесь интенсивно взбалтывают.

Проведение анализа

К 5 см^3 исследуемой воды добавляют 1 см^3 окислителя. В присутствии примесей раствор окрашивается в зеленый цвет.

Для распознания метанола или ДЭГа удобно применять способ разгонки, основанный на разнице в температурах кипения этих жидкостей. Температура кипения метанола – 64,7 °C, диэтиленгликоля – 244,8 °C. Для определения этих жидкостей в составе пробы удобнее применять хроматографический метод.

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Метанол (карбинол, метиловый спирт) – одноатомный спирт – представляет собой бесцветную хорошо растворимую в воде жидкость, с плотностью 0,792 г/см^3 и температурой

кипения 64,7 °C. Химически чистый метанол имеет запах винного спирта, технический (древесный спирт) – неприятный резкий запах, обусловленный примесью других веществ, в том числе ацетона.

В газовой промышленности метанол широко применяется для борьбы с образованием кристаллогидратов при эксплуатации углеводородных месторождений, подземных хранилищ газа, транспорте газа.

Попадая в подземные хранилища вместе с закачиваемым газом, метанол может проникать в воды вышележащих горизонтов. Появление в них трассера – метанола в концентрациях, выше фоновых, показывает направление разгрузки газа. Высокие концентрации метанола в попутных водах, закачиваемых в пласт, делает их токсичными. Это необходимо учитывать при проведении гидрогеоэкологического мониторинга.

Используемый при добыче газа метанол попадает в сточные воды, а затем вместе с ними может мигрировать в поверхностные и питьевые горизонты. Кроме того, метанол присутствует в составе жидких отходов при органическом синтезе пластмасс, лаков, красок, на предприятиях по переработке твердого топлива и др.

Повышенное содержание его в воде приводит к нарушению кислородного режима водоема и отрицательно влияет на его биологическую жизнедеятельность, тормозит процессы нитрификации. Предельно допустимая концентрация метанола для рыбохозяйственных водоемов 0,1 мг/дм^3.

Для определения метанола в воде в широком диапазоне концентраций применяют колориметрический метод с использованием хромотроповой кислоты.

Высокие концентрации метанола в водах в значительной степени изменяют на их состав: увеличивается pH, сдвигается карбонат-бикарбонатное равновесие в сторону увеличения CO_3^{2-}, выпадают из раствора труднорастворимые соли, влияют на результаты определения калия методом пламенной фотометрии.

Отбор проб. Отбор проб проводят согласно “Требованиям к отбору проб”. Определение метанола желательно проводить сразу после отбора. Пробы хранят при температуре 3–5 °C.

Сущность метода. Метод основан на окислении метанола в кислой среде перманганатом калия до формальдегида, который с хромотроповой кислотой образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Интенсивность окраски зависит от концентрации метанола и определяется колориметрически.

Метод позволяет определять в природных и сточных водах концентрации метанола от 0,1 мг/дм^3 и выше.

Мешающие влияния. Реакция окисления метанола в формальдегид протекает неколичественно, так как формальдегид далее окисляется в муравьиную и угольную кислоты. В связи с этим, для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать постоянство условий определения.

Определению мешает присутствие значительных концентраций фенолов (более 10 мг/дм^3), формальдегида, сероводорода.

От фенолов освобождаются предварительной отгонкой метанола из сильно щелочного раствора. Для этого к пробе анализируемой воды или ее аликвоте, разбавленной до 200 см^3, добавляют 20 см^3 раствора гидроксида натрия (300 г/дм^3) и отгоняют.

В присутствии формальдегида к анализируемой пробе приливают 10 см^3 раствора нитрата серебра (100 г/дм^3), 20 см^3 раствора гидроксида натрия (300 г/дм^3) и кипятят с обратным холодильником 20–30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению. Одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании – они переходят в феноляты, и сульфидов, переходящих в сульфид серебра.

Затем, заменив холодильник на прямой, проводят отгонку и определяют метанол, как указано в разделе "Проведение анализа".

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3).

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:3. К 60 см^3 воды осторожно добавляют 20 см^3 концентрированной серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Калия перманганат $KMnO_4$, раствор 20 г/дм^3. 2 г кристаллического $KMnO_4$ растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3. Раствор годен в течение 1 месяца.

Натрия сульфит $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, насыщенный раствор.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 300 г/дм^3. 30 г NaOH растворяют в воде и доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$, раствор 100 г/дм^3. 10 г $AgNO_3$ растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор необходимо хранить в темной склянке.

Натрия ацетат CH_3COONa, раствор 300 г/дм^3. 150 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 500 см^3.

Натрия хлорид NaCl, раствор 100 г/дм^3. 100 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 1 дм^3.

Натрия бисульфат $NaHSO_4$, раствор 250 г/дм^3. 25 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3.

Этиловый спирт C_2H_5OH, 96%-ный.

Динатриевая соль хромотроповой кислоты, раствор 100 г/дм^3. 2,5 г химически чистой динатриевой соли переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем водой до метки. Колбу с содержимым энергично встряхивают, полученный раствор фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием в количестве, необходимом для анализа.

Для анализа можно использовать хромотроповую кислоту после очистки.

Очистка технической хромотроповой кислоты. В круглодонную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 70 г технической хромотроповой кислоты и 500 см^3 раствора ацетата натрия (300 г/дм^3). Смесь нагревают 30–35 мин на кипящей водяной бане, прибавляют 7,5–10 см^3 концентрированного раствора бисульфата натрия (раствор должен стать желтым), подкисляют HCl (плотность – 1,19 г/см^3) до кислой реакции по конго и охлаждают до 15–20 °С. Выделившуюся хромотроповую кислоту отсасывают и промывают 50–75 см^3 раствора NaCl (100 г/дм^3). Отжатый продукт промывают еще 50 см^3 этилового спирта и высушивают при 50–70 °С. Готовят раствор концентрацией 100 г/дм^3.

Метанол CH_3OH, стандартный раствор (I), 10 мг/см^3. 1,26 см^3 метанола помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 мес.

Метанол CH_3OH, стандартный раствор (II), 0,5 мг/см^3. 5 см^3 раствора метанола (I) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 мес.

Метанол CH_3OH, рабочий стандартный раствор, 0,05 мг/см^3. 10 см^3 стандартного раствора метанола (II) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 5 дн.

Проведение анализа

Отбирают аликвоту анализируемой воды с содержанием метилового спирта 0,06–1 мг (при высоких концентрациях метанола пробу разбавляют и при расчете учитывают разбавление) в перегонную колбу (V = 500 см^3), доливают до 200 см^3 дистиллированной водой, подкисляют 10 см^3 конц. H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3) и отгоняют ~2/3 объема жидкости. Затем в перегонную колбу добавляют еще 100 см^3 дистиллированной воды и снова отгоняют, собирая 100 см^3 отгона. Оба отгона соединяют в мерной колбе вместимостью 250 см^3 и доводят объем водой до метки.

В градуированные пробирки вместимостью 20 см^3 с притертыми пробками наливают: в одну – 5 см^3 полученного дистиллята, в другую – 5 см^3 дистиллированной воды (“холостая проба”). В пробирки вносят по 1 см^3 разбавленной (1:3) H_2SO_4 и 0,5 см^3 раствора перманганата калия (20 г/дм^3), закрывают пробкой, встряхивают 5 раз (всегда одинаковое число раз) и оставляют на 10 мин.

Затем пипеткой по каплям вносят насыщенный раствор Na_2SO_3 в “холостую” пробу до обесцвечивания, отмечают объем. Столько же раствора Na_2SO_3 вводят в пробирку с исследуемой пробой.

К бесцветным растворам в обеих пробирках приливают по 0,5 см^3 свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, перемешивают и осторожно добавляют 5 см^3 конц. H_2SO_4. Обе пробирки (без пробок) помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, доводят объем растворов до 15 см^3 водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм с зеленым светофильтром, λ = 540 м. Результат определения находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 250 см^3 последовательно отбирают порции 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 см^3 рабочего стандартного раствора (0,05 мг/см^3), доводят до метки водой и перемешивают. При этом содержание метанола в пробе, соответственно, 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг/см^3.

Отбирают по 5 см^3 каждого раствора в пробирки и далее проводят определение метанола, как описано в “Проведении анализа”.

По результатам измерения оптической плотности растворов строят калибровочный график: на оси абсцисс откладывают

значения массовой концентрации метанола в пробе, мг/см^3; на оси ординат – соответствующие показания оптической плотности с учетом показания "холостой пробы".

Обработка результатов

Содержание метанола в воде X (мг/дм^3) определяют по формуле

$$X = a \cdot n \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация метанола в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/см^3; V – объем пробы воды, взятый для определения, см^3; n – коэффициент разбавления.

Высокие концентрации метанола X_1 (% об.) вычисляют по формуле

$$X_1 = a \cdot n \cdot 100 / (1000 \cdot V) = a \cdot n / (10 \cdot V).$$

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 25 % в интервале концентраций 0,1–2,0 мг/дм^3.

Пример. Объем анализируемой пробы V = 1 см^3; разбав-

Таблица 9.1

Коэффициенты пересчета проб на безметанольные

Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды
99,0	100,00	90,0	10,00	81,0	5,26
98,5	66,66	89,5	9,52	80,5	5,13
98,0	50,00	89,0	9,09	80,0	5,00
97,5	40,00	88,5	8,69	79,5	4,87
97,0	33,33	88,0	8,33	79,0	4,76
96,5	28,57	87,5	8,00	78,5	4,65
96,0	25,00	87,0	7,69	78,0	4,54
96,5	22,22	86,5	7,41	77,5	4,44
95,0	20,00	86,0	7,14	77,0	4,34
94,5	18,18	85,5	6,90	76,5	4,25
94,0	16,66	85,0	8,67	76,0	4,16
93,5	15,38	84,5	6,45	75,5	4,08
93,0	14,28	84,0	6,25	75,0	4,00
92,5	13,33	83,5	6,06	74,5	3,92
92,0	12,50	83,0	5,88	74,0	3,84
91,5	11,76	82,5	5,71	73,5	3,77
91,0	11,11	82,0	5,55	73,0	3,70
90,5	10,53	81,5	5,40	72,5	3,63

Продолжение табл. 9.1

Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм^3 воды
72,0	3,57	48,0	1,92	24,0	1,32
71,5	3,50	47,5	1,90	23,5	1,31
71,0	3,44	47,0	1,88	23,0	1,30
70,5	3,38	46,5	1,86	22,5	1,29
70,0	3,33	46,0	1,85	22,0	1,28
69,5	3,27	45,5	1,83	21,5	1,27
69,0	3,22	45,0	1,82	21,0	1,26
68,5	3,17	44,5	1,80	20,5	1,26
68,0	3,12	44,0	1,78	20,0	1,25
67,5	3,07	43,5	1,76	19,5	1,24
67,0	3,03	43,0	1,75	19,0	1,23
66,5	2,98	42,5	1,74	18,5	1,23
66,0	2,94	42,0	1,72	18,0	1,22
65,5	2,89	41,5	1,71	17,5	1,21
65,0	2,85	41,0	1,69	17,0	1,20
64,5	2,81	40,5	1,68	16,5	1,20
64,0	2,77	40,0	1,67	16,0	1,19
63,5	2,73	39,5	1,65	15,5	1,18
63,0	2,70	39,0	1,64	15,0	1,18
62,5	2,66	38,5	1,63	14,5	1,17
62,0	2,63	38,0	1,61	14,0	1,16
61,5	2,59	37,5	1,60	13,5	1,16
61,0	2,56	37,0	1,59	13,0	1,15
60,5	2,53	36,5	1,57	12,5	1,14
60,0	2,50	36,0	1,56	12,0	1,14
59,5	2,46	35,5	1,55	11,5	1,13
59,0	2,43	35,0	1,54	11,0	1,12
58,5	2,40	34,5	1,53	10,5	1,12
58,0	2,38	34,0	1,515	10,0	1,11
57,5	2,35	33,5	1,50	9,5	1,10
57,0	2,32	33,0	1,49	9,0	1,10
56,5	2,29	32,5	1,48	8,5	1,09
56,0	2,27	32,0	1,47	8,0	1,09
55,5	2,24	31,5	1,46	7,5	1,08
55,0	2,22	31,0	1,45	7,0	1,07
54,5	2,19	30,5	1,44	6,5	1,07
54,0	2,17	30,0	1,43	6,0	1,06
53,5	2,15	29,5	1,42	5,5	1,06
53,0	2,12	29,0	1,41	5,0	1,06
52,5	2,10	28,5	1,40	4,5	1,05
52,0	2,08	28,0	1,39	4,0	1,04
51,5	2,06	27,5	1,38	3,5	1,04
51,0	2,04	27,0	1,37	3,0	1,03
50,5	2,02	26,5	1,36	2,5	1,02
50,0	2,00	26,0	1,35	2,0	1,01
49,5	1,98	25,5	1,34	1,5	1,0
49,0	1,96	25,0	1,33	1,0	1,0
48,5	1,94	24,5	1,32	0,5	1,0

ление $n = 100$; оптическая плотность "холостой" пробы – 0,17; оптическая плотность анализируемой пробы с учетом "холостого опыта" – 0,67–0,17 = 0,50; по градуировочному графику данному значению соответствует массовая концентрация метанола в пробе – 0,3 мг/см^3. Содержание метанола в исследуемой воде:

$$X = 0{,}3 \cdot 100 \cdot 1000/1 = 30\ 000 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 0{,}3 \cdot 100/(10 \cdot 1) = 3{,}0 \text{ \% об.}$$

Высокие концентрации метанола разбавляют воду и изменяют ее состав. С учетом этого производят пересчет ее компонентов на безметанольную пробу согласно прилагаемой табл. 9.1.

Пример. В пробе, отобранной из эксплуатационной скважины, определены следующие компоненты, мг/дм^3: K – 1213; Na – 51993; Ca^{2+} – 7663; Mg^{2+} – 1850; Cl^- – 99698; SO_4^{2-} – 247; HCO_3^- – 575; $\sum$ – 163239. Содержание метанола составило 20,7 %, по табл. 9.1 коэффициент пересчета – 1,26. В пересчете на безметанольную пробу содержание ионов в воде, мг/дм^3: K – 1528; Na – 65511; Ca^{2+} – 9655; Mg^{2+} – 2331; Cl^- – 125619; SO_4^{2-} – 311; HCO_3^- – 725; $\sum$ – 205680.

9.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Диэтиленгликоль (ДЭГ) ($HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$) – двухатомный спирт, молекулярная масса 106,12, плотность 1,118 г/см^3, температура кипения – 245 °С, без цвета и запаха, неограниченно растворим в воде и органических растворителях (спирте, эфире, ацетоне).

В газовой промышленности ДЭГ широко используется для осушки газа при подготовке его к транспорту. Поэтому сточные воды головных компрессорных станций газопроводов содержат токсичный ДЭГ и продукты его окисления (муравьиную кислоту и формальдегид). Это необходимо учитывать в природоохранных целях. ПДК ДЭГа для рыбохозяйственных водоемов – 0,05 мг/дм^3.

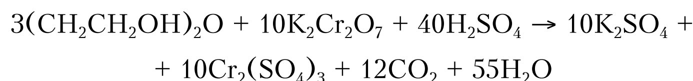
Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб". Хранят в холодильнике.

Предлагаем два метода определения диэтиленгликоля в природных и сточных водах.

1. Метод йодометрического титрования

Приводится экспрессный метод определения ДЭГ при концентрации его в воде от 0,05 до 0,7 %. Определение низких концентраций (в пределах ПДК), что необходимо в природоохранных целях, требует специальной разработки. Кроме того, в процессе контакта сточных вод с породой, воздухом, другими компонентами в зависимости от термобарических условий может происходить его трансформация, поэтому необходимо проведение специальных исследований.

Сущность метода. Метод заключается в окислении диэтиленгликоля бихроматом калия в концентрированной серной кислоте:



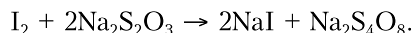
$$3(CH_2CH_2OH)_2O + 10K_2Cr_2O_7 + 40H_2SO_4 \rightarrow 10K_2SO_4 + $$
$$+ 10Cr_2(SO_4)_3 + 12CO_2 + 55H_2O$$

с последующим связыванием избытка бихромата калия йодистым калием в кислой среде:



$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O.$$

Выделившийся йод оттитровывают серноватистокислым натрием:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_8.$$

Мешающие влияния. Определению мешает метанол, который также окисляется бихроматом, что искажает результаты определения. В этом случае определяют массовую концентрацию метанола с хромотроповой кислотой и корректируют результаты анализа ДЭГа.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3).

Окислитель $K_2Cr_2O_7$, раствор в H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3). 6,46 г $K_2Cr_2O_7$ заливают 19,5 см^3 воды: аккуратно порциями приливают 250 см^3 H_2SO_4, тщательно перемешивая смесь во избежание скипаний частиц; после охлаждения переносят в емкость с хорошо притертой пробкой. Перед определением смесь хорошо встряхивают.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением или для приготовления 0,01 н раствора 0,4904 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

Калий йодистый KI, растворы 150 г/дм^3, 200 г/дм^3. В мер-

ный цилиндр помещают 15 (20) г KI, растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Крахмал (индикатор), раствор 5 г/дм^3. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см^3 воды и доводят до кипения. Раствор фильтруют. Хранят в темной склянке.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:4. В термостойкий стакан с 80 см^3 воды осторожно наливают 20 см^3 кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора $Na_2S_2O_3$. В коническую колбу с притертой пробкой приливают 100 см^3 воды, прибавляют 10 см^3 раствора йодида калия (150 г/дм^3), 5 см^3 (1:4) серной кислоты и 20 см^3 0,1 н (0,01 н) раствора бихромата калия. Раствор перемешивают, оставляют стоять в темноте 5 мин, после этого титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до соломенно-желтого цвета, после добавления 5 капель крахмала – до обесцвечивания.

$$K = 20/V,$$

где V – объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, см^3.

Титрование проводят в двух-трех параллельных пробах и берут среднее значение K, проверку делают 1 раз в неделю.

Качественное определение. К 5 см^3 исследуемой воды добавляют 1 см^3 окислителя. В присутствии ДЭГа и метанола раствор окрашивается в зеленый цвет.

Проведение анализа

В пробирку из жаростойкого стекла (l = 200 ÷ 230 мм, d = = 20 ÷ 25 мм) приливают 0,2–2 см^3 исследуемого раствора, в зависимости от содержания ДЭГа, объем доводят дистиллированной водой до 2 см^3; пипеткой прибавляют 5 см^3 окислителя, выдерживают точно фиксированное время (20–30 с) для стекания жидкости по стенкам пипетки. Пробирку с раствором, непрерывно встряхивая, нагревают на пламени газовой или спиртовой горелки до отчетливого кипения в течение 10 с; затем быстро охлаждают, погружая пробирку в стакан с водой (на дно стакана кладут вату).

После охлаждения содержимое пробирки переливают в коническую колбу для титрования, смывая стенки пробирки несколько раз дистиллированной водой (общий объем раствора должен быть 70–80 см^3).

Колбу с раствором охлаждают под струей холодной воды, приливают 10 см^3 раствора KI, закрывают пробкой, ставят в темное место. Через 5 мин титруют 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования 2 см^3 раствора крахмала и дотитровывая 0,01 н раствором $Na_2S_2O_3$ до перехода синей окраски в изумрудно-зеленую (голубовато-зеленую).

Параллельно проводят "холостое" определение с 2 см^3 дистиллированной воды.

Обработка результатов

Содержание ДЭГа X (мг/дм^3), вычисляют по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot н \cdot K \cdot g \cdot 1000 / V,$$

где V_1 – объем 0,1 н и 0,01 н растворов $Na_2S_2O_3$, израсходованных на титрование "холостой" пробы, см^3; V_2 – объем 0,1 н и 0,01 н растворов $Na_2S_2O_3$, израсходованных на титрование исследуемой пробы, см^3; V – объем исследуемой пробы, взятый на определение, см^3; g – массовая концентрация ДЭГа 0,55 мг, соответствующая 1 см^3 0,1 н $Na_2S_2O_3$; н – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа, V = 2 см^3; объем 0,1 н и 0,01 н растворов $Na_2S_2O_3$, пошедших на титрование пробы, соответственно 22,85 см^3 и 6,75 см^3, $V_2 = 22{,}85 + 0{,}675 = 22{,}525$ см^3; на титрование "холостой" пробы, соответственно 24,1 см^3 и 1,2 см^3, $V_1 = 24{,}1 + 0{,}12 = 24{,}22$ см^3; $K = 1$.

$$X = (24{,}22 - 22{,}525) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 0{,}55 \cdot 1000 / 2 = 46{,}61 \text{ мг/дм}^3.$$

2. Колориметрический метод с реактивом Шиффа

Настоящая методика устанавливает метод измерения количества диэтиленгликоля в сточных водах, не содержащих метанола, в диапазоне от 1 г/дм^3 и выше.

Метод измерения. Метод измерения содержания диэтиленгликоля заключается в окислении его перманганатом калия в среде серной кислоты до ацетальдегида и уксусной кислоты. При строго определенных условиях окисления соотношение этих веществ постоянно и пропорционально количеству окислившегося диэтиленгликоля. Образующийся ацетальдегид после его отгонки определяют колориметрически с реактивом Шиффа.

Мешающие влияния. Определению диэтиленгликоля меша-

ет метанол и этаноламины, так как они окисляются в данных условиях до альдегидов, образующих с реактивом Шиффа окрашенное соединение. Так как устранить мешающее влияние метанола не представляется возможным, данный метод применим только для вод, не содержащих метанол. Мешающее влияние этаноламинов устраняют с помощью катионита КУ–2 в водородной форме. Для этого пробу сточной воды, содержащей этаноламины, перед анализом пропускают через колонку, заполненную катионитом.

Реактивы. Кислота серная, 4 н. К небольшому количеству дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 прибавляют 107,1 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят водой до метки.

Калий марганцовокислый. 1,99 г калия марганцовокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят водой до метки.

Натрий сернистокислый. 12,6 г безводного натрия сернистокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят водой до метки.

Йод. 12,76 йода растворяют в 60 см^3 дистиллированной воды, содержащей 40 г калия йодистого, и тщательно перемешивают до полного растворения йода. Затем объем раствора доводят водой до 1 дм^3. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калий сернистокислый.

Калий йодистый.

Кислота соляная.

Фуксин основной.

Натрий серноватистокислый, фиксанал. 7,9 г натрия серноватистокислого или содержимое одной ампулы фиксанала растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Крахмал растворимый, 10 г/дм^3. 1 г крахмала перемешивают с 10 см^3 дистиллированной воды до получения однородной массы, медленно вливают, перемешивая, в 90 см^3 кипящей дистиллированной воды и кипятят 2–3 мин. Раствор применяют свежеприготовленным.

Метабисульфит калия или натрия, 200 г/дм^3. 20 г калия или натрия метабисульфита растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Катионит КУ–2.

Диэтиленгликоль.

Приготовление стандартных растворов диэтиленгликоля:

1. Основной стандартный раствор диэтиленгликоля. Растворяют 20 г диэтиленгликоля в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки. Концентрация полученного раствора 200 г/$дм^3$.

2. Рабочий стандартный раствор диэтиленгликоля. 10 $см^3$ основного стандартного раствора диэтиленгликоля разбавляют дистиллированной водой до 1 $дм^3$. Концентрация полученного раствора 2 г/$дм^3$.

Приготовление реактива Шиффа. 1 г основного фуксина или основного парафуксина растворяют в 500 $см^3$ горячей дистиллированной воды на кипящей водяной бане. Раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и прибавляют 30 $см^3$ раствора метабисульфита калия или 25 $см^3$ раствора метабисульфита натрия. Через 20 мин к смеси прибавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и выдерживают не менее 1 сут. Перед использованием 3 $см^3$ приготовленного раствора титруют раствором йода в присутствии крахмала. На титрование должно расходоваться от 3 до 4 $см^3$ раствора йода. Если объем раствора йода, израсходованного на титрование, меньше 3 $см^3$, то к 100 $см^3$ приготовленного реактива прибавляют метабисульфит калия или натрия из расчета 200 мг на каждый кубический сантиметр разницы между объемом в 3 $см^3$ и израсходованным раствором йода. Если количество раствора йода, израсходованное на титрование, больше 4 $см^3$, то к 100 $см^3$ реактива прибавляют раствор основного фуксина в объеме рассчитываемом по формуле

$$V = 27 \cdot V_1 - 100,$$

где V_1 – объем 0,1 м раствора йода, израсходованный на титрование 3 $см^3$ реактива; 27 – количество раствора реактива Шиффа, эквивалентное 1 мл одномолярного раствора йода.

Приготовленный реактив применяют не ранее, чем через 1 сут. Реактив должен быть бесцветным, допускается слегка желтоватая окраска. Не допускается применение для осветления раствора активированного угля.

Реактив хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой в холодильнике.

Проведение анализа

В пробирку отбирают 5 $см^3$ пробы сточной воды, если надо, предварительно упаренной или разбавленной так, чтобы хва-

тило 1 см^3 калия марганцовокислого на окисление, разбавляют дистиллированной водой до 10 см^3, прибавляют 0,5 см^3 серной кислоты и 1 см^3 калия марганцовокислого, закрывают пробирку пробкой, содержимое перемешивают и греют на кипящей водяной бане 5 мин. После охлаждения содержимое пробирки количественно переносят в мерную колбу на 50 см^3, добавляют по каплям при перемешивании натрий сернистокислый до обесцвечивания, доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое переносят в колбу Вюрца, помещают туда кусочки пемзы и при нагревании отгоняют 20 см^3 жидкости в мерные колбочки на 25 см^3, содержащие 5 см^3 дистиллированной воды. Конец алонжа при этом помещают под воду. Скорость отгона – 1–2 см^3/мин.

К отгону прибавляют 1 см^3 реактива Шиффа, закрывают колбу пробкой, содержимое перемешивают и через 1 ч замеряют оптическую плотность. Параллельно проводят холостой опыт. Для холостого опыта используют дистиллированную воду.

Измерение оптической плотности проводят на фотометре с зеленым светофильтром. Длина волны – 540 нм в кюветах с толщиной слоя 20 мм.

Построение градуировочного графика. В ряд пробирок вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 см^3 рабочего стандартного раствора ДЭГа, что соответствует содержанию 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0; 20,0 мг диэтиленгликоля в пробе, разбавляют до 10 см^3 дистиллированной водой, прибавляют 0,5 см^3 серной кислоты, 1 см^3 калия марганцовокислого, закрывают пробками, перемешивают содержимое и греют на кипящей водяной бане 5 мин. Время засекают по секундомеру, пробирки помещают в баню так, чтобы они не касались дна и стенок бани. После охлаждения содержимое пробирок переносят в мерные колбы на 50 см^3, добавляют по каплям при перемешивании натрий сернистокислый до обесцвечивания и доводят дистиллированной водой до метки.

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации диэтиленгликоля, откладывая на оси абсцисс концентрацию раствора в миллиграммах в объеме пробы, а на оси ординат оптическую плотность.

Вычисление результатов измерений. Содержание диэтиленгликоля в миллиграммах на кубический дециметр находят по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a – концентрация диэтиленгликоля в объеме пробы, най-

денная по калибровочной кривой, мг; V – объем пробы, взятый для определения, см^3.

Нормы точности измерений. Относительная ошибка результатов измерения при принятой вероятности $P = 0{,}95$ составляет ±8,7 %.

9.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Моноэтаноламин ($H_2NCH_2CH_2OH$) – вязкая гидроскопичная жидкость, смешивающаяся с водой и спиртами, является типичным представителем первичных аминоспиртов. Используется в газовой промышленности для очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода как легко регенерируемый поглотитель кислых газов. В сточные воды попадает с установки десорбции моноэтаноламина и с насосов перекачки его рабочих растворов, а также с водой от промывки фильтров.

Отбор проб. Пробы воды, предназначенные для анализа, проводят в чистую стеклянную или полиэтиленовую посуду. Отобранные пробы консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты до pH 3.

Сущность метода. Метод измерения содержания моноэтаноламина в воде основан на реакции конденсации между моноэтаноламином и *n*-нитрофенилдиазонием с образованием окрашенного аминоазосоединения и последующим колориметрированием раствора. Степень окраски (от желтого до красного тонов) зависит от концентрации моноэтаноламина.

Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений содержания моноэтаноламина в сточных водах в диапазоне содержаний от 1 мг/дм^3 и выше.

Мешающие влияния. Реакции конденсации мешают ароматические амины, аминокислоты, а также аммиак в количестве 2 мг/дм^3. Ароматические амины и аминокислоты в сточных водах газовых промыслов отсутствуют. Мешающее влияние аммиака устраняют предварительной отгонкой его из воды.

Для извлечения аммиака до концентраций, не мешающих определению моноэтаноламина, отгоняют 40 % объема пробы. Таким образом определяют моноэтаноламин и амины в пробе при их совместном присутствии. Моноэтаноламин определяют в кубовой жидкости, аммиак в дистилляте и их количество относят ко всему объему пробы. При небольших количествах исходной пробы, а также при высоких концентрациях в них

моноэтаноламина предварительно перед отгонкой производят разбавление до необходимого объема и концентрации.

Реактивы. Паранитроанилин, 1 г/дм^3 раствора в 1 н растворе соляной кислоты. 0,1 г *n*-нитроанилина растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в небольшом количестве 1 н раствора соляной кислоты и доводят раствор соляной кислотой той же концентрации до метки. Раствор хранят в холодном месте.

Натрий азотистокислый, 5 г/дм^3. 0,5 г нитрита натрия растворяют в 95,5 см^3 дистиллированной воды. Раствор употребляют свежеприготовленным.

Кислота соляная, 1 н, 0,01 н.

Приготовление 1 н раствора соляной кислоты. Содержимое одного фиксанала соляной кислоты или 3,1 см^3 (3,65 г) концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3 растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Приготовление 0,01 н раствора соляной кислоты. 0,365 г концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3 растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и полученный 0,1 н раствор соляной кислоты разбавляют в мерной колбе в 10 раз.

Натр едкий, 200 г/дм^3. 20 г едкого натра растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды. Приготовленный раствор перед анализом охлаждают.

Калий фосфорнокислый, однозамещенный.

Натрий тетраборнокислый, 10-водный.

Приготовление буферного раствора. 4,68 г KH_2PO_4 и 1,6 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см^3, добавляют 6,35 см^3 20%-ного раствора NaOH и доводят дистиллированной водой до метки.

Приготовление раствора n-нитрофенилдиазония. К 10 см^3 предварительно охлажденного 0,1%-ного раствора паранитроанилина добавляют 1 см^3 охлажденного раствора нитрата натрия и перемешивают. Через 2 мин раствор пригоден к употреблению. Готовят его непосредственно перед анализом или хранят в течение 3–4 ч в темном месте на льду.

Моноэтаноламин – основной стандартный раствор. 0,5 см^3 моноэтаноламина растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см^3 и доводят водой до метки. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг моноэтаноламина.

Приготовление рабочего стандартного раствора моноэтаноламина. 1 $см^3$ основного стандартного раствора моноэтаноламина помещают в колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки, 1 $см^3$ полученного раствора содержит 0,01 мг моноэтаноламина. Приготовленный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 3. Раствор применяют свежеприготовленным и охлажденным.

Количественное определение. В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ берут такую аликвотную часть анализируемой воды, чтобы содержание моноэтаноламина не превышало 30 мкг. Объем пробы доводят до 2 $см^3$ 0,01 н раствором соляной кислоты, добавляют 4 $см^3$ буферного раствора, 0,5 $см^3$ *п*-нитрофенилдиазония, перемешивают и выдерживают 15 мин. Раствор окрашивается в желто-зеленый цвет. Затем прибавляют 1 $см^3$ охлажденного 20%-ного раствора NaOH, и содержимое вновь перемешивают. Сразу появляется розовато-желтое окрашивание во всех пробах, кроме холостой. Через 15 мин замеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм при длине волны 510 нм по отношению к холостой пробе.

Содержание моноэтаноламина (в мг) в объеме пробы находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы или пробирки вместимостью 25 $см^3$ вносят 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 $см^3$ рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01; 0,012 мг/$см^3$ моноэтаноламина. Объем в каждой колбе доводят до 2 $см^3$ 0,01 н раствором соляной кислоты и далее поступают как при проведении анализа.

По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от содержания моноэтаноламина, откладывая на оси абсцисс концентрацию моноэтаноламина в миллиграммах в объеме пробы, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Обработка результатов

Содержание моноэтаноламина (в мг/$дм^3$) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a – количество моноэтаноламина в объеме пробы; V – объем пробы, взятой для анализа.

Относительная ошибка результатов измерений при принятой вероятности P = 0,95 составляет ±5,6 %.

Условия выполнения измерений. При выполнении методики измерения содержания моноэтаноламина в сточных водах необходимо соблюдать следующие условия:

температура воздуха 20±5 °С;

относительная влажность воздуха и атмосферное давление не регламентируются.

9.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (СПАВ)

СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, относящихся к разным химическим классам.

СПАВ находят широкое применение в нефтегазовой промышленности: для увеличения нефтегазоотдачи, для очистки стенок скважины от загрязнений перед цементированием, для увеличения коррозионной стойкости подземного оборудования и др.

Большая часть применяемых в настоящее время в нефтегазовой промышленности СПАВ-анионактивные вещества, которые в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов, и неионогенные СПАВ – вещества, которые в водном растворе не образуют ионов.

Из анионактивных СПАВ широкое применение нашли соли сернокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфанаты).

В качестве неионогенных СПАВ используются добавки типа оксиэтилированных фенолов, хорошо зарекомендовавшие себя в условиях вод повышенной минерализации.

Они широко используются в промышленности и быту в качестве основных компонентов синтетических моющих и чистящих средств, других препаратов. Из-за несовершенства методов очистки или при сбросе неочищенных вод СПАВ попадают в природные воды и оказывают неблагоприятное влияние на их органолептические показатели. Свойство СПАВ – пенообразование – способствует концентрации (накоплению) в пене самих СПАВ, а также других загрязняющих веществ. При этом ухудшается аэрация воды в водоемах, вследствие чего замедляются процессы самоочищения.

Предельно допустимые концентрации различных СПАВ в воде водных объектов, составляют 0,1–0,5 мг/дм^3.

Для определения анионактивных СПАВ в водах применяют экстракционно-фотометрический метод с метиленовой синей.

Отбор проб. Глубинные пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб". Из водоемов пробы отбирают с помощью батометра или другого устройства, исключающего попадание в пробу поверхностной пленки и пены.

Пробы переводят в стеклянные емкости вместимостью 0,5–1 $дм^3$. В связи с биохимической неустойчивостью анионных СПАВ анализ рекомендуется проводить в день отбора пробы. Если это невозможно, пробу консервируют прибавлением 2–4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды и хранят при температуре 3–5 °С 2–3 сут.

Перед отбором аликвоты пробу подогревают до комнатной температуры и интенсивно перемешивают 2–3 мин.

Сущность метода. Метод основан на способности анионактивных СПАВ образовывать с метиленовой синей окрашенные комплексные ассоциаты, экстрагируемые хлороформом с их последующим колориметрированием. Сама метиленовая синяя в хлороформе не растворяется.

Мешающие влияния. Определению мешают хлориды, нитраты, роданиды, белки, влияние которых устраняют в ходе анализа. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, способные восстанавливать метиленовую синюю, окисляют добавлением 10 $см^3$ буферного раствора и 2 $см^3$ пероксида водорода (200 $г/дм^3$).

Катионные СПАВ при содержании более 0,02 $мг/дм^3$ отделяют пропусканием пробы через колонку с катионитом.

При значительной мутности воды пробу центрифугируют или фильтруют, сорбированные на фильтре и на взвешенных частицах СПАВ смывают горячим этиловым спиртом (t = = 50 °С).

Метод очень чувствителен. Загрязненную метиленовой синей посуду промывают разбавленной азотной кислотой (1:4), затем тщательно ополаскивают водой. Для уплотнения краника делительной воронки не допускается применение какой-либо смазки.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота азотная HNO_3, раствор 1:4. Один объем кислоты (плотность – 1,39 $г/см^3$) добавляют к четырем объемам воды.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 $г/см^3$).

Метиленовая синяя, нейтральный раствор. 0,35 г метиленовой синей растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, доводят объем до метки. Раствор готовят за 24 часа до анализа, срок хранения 2 недели.

Метиленовая синяя, кислый раствор. 0,35 г метиленовой синей растворяют в воде (~0,5 дм^3) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, добавляют 6,5 см^3 H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3), доводят объем раствора до метки, готовят за 24 ч до применения.

Натрия гидроксид NaOH, раствор ~2 н. 8 г NaOH растворяют в воде в мерном цилиндре, после охлаждения объем доводят до 100 см^3.

Фосфатный буферный раствор Na_2HPO_4 (безводный), раствор 10 г/дм^3. 10 г соли растворяют в воде в мерной колбе, добавляют раствор NaOH до pH = 10, доводят до 1 дм^3 и перемешивают.

В случае отсутствия фосфата натрия в качестве буферного раствора можно использовать щелочной раствор.

Щелочной раствор. 24 г $NaHCO_3$ и 27 г Na_2CO_3 (безводного) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят объем водой до метки.

Хлороформ.

Стандартный раствор СПАВ (сульфанол, некаль и др.), 0,1 мг/см^3. Растворяют 0,100 г СПАВ в воде, прибавляют 1 см^3 хлороформа и доводят раствор в мерной колбе водой до 1 дм^3. Раствор устойчив в течение месяца при температуре 3–5 °С.

Рабочий стандартный раствор, 0,001 мг/см^3. 5 см^3 стандартного раствора разбавляют водой до 500 см^3 в мерной колбе. Раствор неустойчив, его готовят непосредственно перед анализом.

Проведение анализа

Ориентировочный объем воды для анализа СПАВ в зависимости от предполагаемого содержания в воде следующий:

Содержание СПАВ в воде, мг/дм^3	< 0,8	0,8–2	2–4	4–6
V пробы, см^3.........	250 упаривают до 100	100	50	25

Аликвоту исследуемой воды переносят в делительную воронку (I) объемом 200–250 см^3 и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Прибавляют 10 см^3 буферного раствора (pH = = 10), 5 см^3 нейтрального раствора метиленовой синей и 15 см^3 хлороформа. Осторожно взбалтывают в течение 1 мин, дают постоять 1 мин для расслоения жидкости. Сливают слой хлороформа в делительную воронку (II), в которую предварительно наливают 110 см^3 дистиллированной воды и 5 см^3 кислого раствора метиленовой синей.

Оставшийся надхлороформенный слой жидкости в делительной воронке (I) последовательно экстрагируют хлороформом еще трижды: два раза по 10 $см^3$ и один раз 5 $см^3$, собирая хлороформные экстракты в делительную воронку (II).

Содержимое делительной воронки (II) взбалтывают 1 мин. После расслоения жидкости нижний хлороформенный слой сливают через маленькую воронку, в которую предварительно помещают тампон ваты, пропитанный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Всего в мерной колбе должно быть собрано около 40 $см^3$ хлороформенного экстракта. Доливают содержимое колбы до метки хлороформом и перемешивают.

Параллельно проводят холостой опыт со 100 $см^3$ дистиллированной воды и выполняют все описанные операции.

Окрашенные хлороформенные экстракты колориметрируют в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 670$ нм (красный светофильтр).

После колориметрирования хлороформенные экстракты собирают на регенерацию (Приложение).

Построение калибровочного графика. В колбы вместимостью 200–250 $см^3$ пипетками вносят 0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30 $см^3$ рабочего стандартного раствора СПАВ (0,001 мг/$см^3$), разбавляют водой до ~100 $см^3$. При этом содержание СПАВ в пробах, соответственно, 0; 0,002; 0,005; 0,01; ...; 0,03 мг/$см^3$. Для каждой пробы выполняют все операции, описанные в “Проведении анализа”.

Строят калибровочный график: ось абсцисс – массовая концентрация СПАВ в пробе, мг/$см^3$; ось ординат – соответствующее показание оптической плотности с учетом оптической плотности “холостой” пробы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию анионактивных СПАВ X (мг/$дм^3$) определяют по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация СПАВ в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/$см^3$; V – объем исследуемой пробы воды, $см^3$.

Допустимые расхождения между повторными определениями при концентрации 0,1 мг/$дм^3$ составляют 15 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 50$ $см^3$; оп-

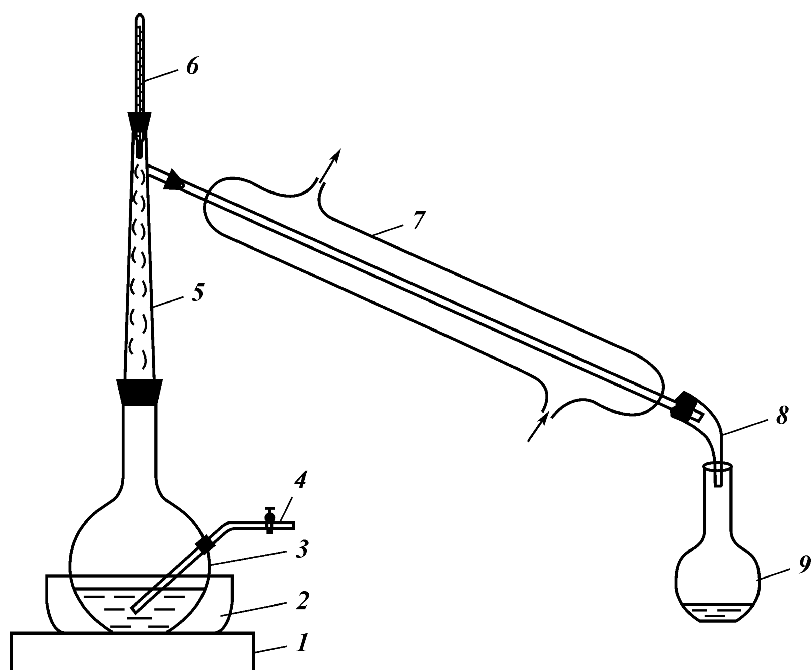


Рис. 9.1. Схема установки для регенерации хлороформа:
1 – электроплитка; *2* – водяная баня; *3* – перегонная колба; *4* – капилляр; *5* – дефлегматор; *6* – термометр; *7* – холодильник с водяным охлаждением; *8* – аллонж; *9* – колба-приемник

тическая плотность хлороформного экстракта пробы – 0,250; оптическая плотность "холостой пробы" – 0,085; массовая концентрация СПАВ в пробе, соответствующая оптической плотности (0,250 – 0,085 = 0,165) – 0,22 мг/см^3.

$$X = 0{,}22 \cdot 1000/50 = 4{,}4 \text{ мг/дм}^3.$$

Регенерация хлороформа. Собранные после колориметрирования экстракты промывают, встряхивая в делительной воронке с равным объемом дистиллированной воды. После расслоения отделяют хлороформный слой, фильтруют его через вату, помещают в перегонную колбу и отгоняют на установке, изображенной на рис. 9.1. Отбирают фракцию, перегоняющуюся при температуре 60,5–62 °С.

9.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Настоящая методика предназначена для определения содержания ингибиторов коррозии "Секангаз–9Б", "Виско–904 NIK", "Сепакорр 5478 АМ", "Додиген–4482-1" (в дальнейшем ингибиторы), используемых на Астраханском ГКМ. Методика распространяется на газовый конденсат, углеводороды, пластовую и сточную воду.

Отбор проб. Отбор проб производится на местах, определенных графиком аналитического контроля. Пробы сливаются в емкости, объемом 0,3–0,5 дм^3, изготовленные из синтетических материалов.

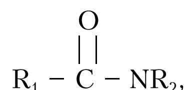
Не рекомендуется долго хранить отобранные пробы. Анализ должен быть выполнен в день отбора пробы.

Сущность метода. Для измерения содержания ингибиторов используют спектрофотометрический метод.

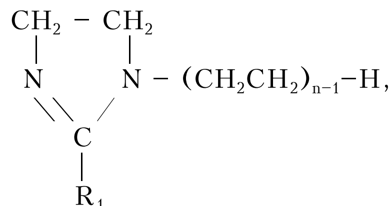
Сущность метода заключается в свойстве ингибиторов образовывать с индикатором метиловым оранжевым окрашенный комплекс. Образование окрашенного комплекса происходит в водной среде с pH = 4,0.

В водной среде метиловый оранжевый представляет собой отрицательно заряженный ион, который по общепринятой терминологии обозначается Ind SO_3^-.

Ингибиторы коррозии, используемые на Астраханском ГКМ, получают в результате синтеза жирных кислот (C_{17}–C_{20}) с аминами. Продуктом реакции синтеза являются амиды, которые можно представить следующей формулой:



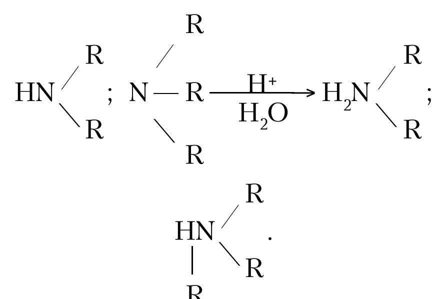
где R_1 – радикал жирной кислоты C_{17}–C_{20}, или имидозолины



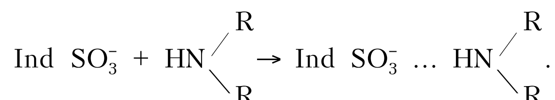
где n = 1 или n = 2 (для ингибитора "Сепакорр 5478 АМ" n = 1); R_1 – радикал жирной кислоты C_{17}–C_{20}.

В водном растворе с pH < 7,0 происходит протонирование.

В общем виде этот процесс выражается следующими формулами:



Между протонированной молекулой ингибитора и ионом метилоранжа образуются ионные ассоциаты (группы) по схеме



Образовавшийся комплекс обладает за счет радикала жирной кислоты C_{17}–C_{20} гидрофобными свойствами и хорошо экстрагируется хлороформом. За счет перехода такого комплекса в хлороформ последний окрашивается и имеет максимум поглощения в желтой области спектра при длине волны 420 нм.

Реактивы. Кислота соляная.

Приготовление соляной кислоты для экстракции углеводородов. Поместить 3,25 см^3 концентрированной соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и довести объем до метки дистиллированной водой.

Приготовление соляной кислоты 1:1. В стакан из термостойкого стекла поместить 100 см^3 дистиллированной воды, в которую осторожно прилить 100 см^3 концентрированной соляной кислоты при непрерывном перемешивании. После охлаждения смесь перелить в стеклянную тару с притертой пробкой.

Кислота соляная, фиксанал.

Приготовление 0,5 моль/дм^3 раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 5 ампул фиксанала соляной кислоты, тщательно обмыть их и довести объем дистиллированной водой до метки.

Приготовление 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 1 ампулу фиксанала соляной кислоты, тщательно обмыть ее и довести объем дистиллированной водой до метки.

Приготовление 1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 100 см^3 1 ампулу фиксанала соляной кислоты, тщательно обмыть ее и довести объем дистиллированной водой до метки.

Кислота уксусная.

Натрий едкий, раствор 1 моль/дм^3.

Растворить 4 г NaOH, взвешенного на технических весах с точностью до 0,01 г, в 60–70 см^3 дистиллированной воды при постоянном перемешивании и довести объем дистиллированной водой до 100 см^3.

Бромфеноловый синий индикатор. 1 г/дм^3 спиртовой раствор.

Спирт этиловый ректификат.

Взвесить 0,1 г бромфенолового синего на технических весах с точностью до 0,01 г, растворить в 100 см^3 этилового спирта при постоянном перемешивании.

Натрий уксуснокислый.

Калий хлористый.

Метиловый оранжевый индикатор.

Приготовление раствора СА–1. Растворить 59,2 г натрия уксуснокислого, 100 г калия хлористого, 0,2 г метилового оранжевого, взвешенных на технических весах с точностью до 0,01 г, в 400 см^3 дистиллированной воды при постоянном перемешивании (допускается неполное растворение избытка метилового оранжевого), добавить в этот раствор 200 см^3 уксусной кислоты и довести раствор дистиллированной водой до объема 1000 см^3.

Хлороформ.

Спирт изопропиловый.

Бензин марки А–76 или А–93.

Эфир петролейный.

Приготовление стандартных растворов ингибиторов. Для построения калибровочного графика необходимо приготовить стандартный раствор ингибитора в изопропиловом спирте с концентрацией 500 мг/дм^3 товарной формы ингибитора. Так как ингибитор "Секангаз–9Б" поставляется в товарной форме, а ингибиторы "Виско–904 NIK", "Сепакорр 5478 АМ" и "Додиген 4482–1" поставлялись в виде концентратов, то приготовление растворов для построения калибровочного графика для каждого из ингибиторов будет отличаться.

Приготовление стандартного раствора ингибитора "Секангаз–9Б" для построения калибровочной кривой. Внести в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3 навеску ингибитора массой 0,01–0,02 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм^3. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_1 изопропилового спирта (в см^3), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_1 = \frac{m_1 \cdot 1000}{0,5},$$

где m_1 – масса навески ингибитора “Секангаз–9Б”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Виско–904 NIK” для построения калибровочного графика. Ингибитор поставляется в виде концентрата “Виско–904 NIK–C”. Для получения товарной формы ингибитора концентрат необходимо разбавить растворителем. Товарная форма ингибитора должна содержать 44,4 % (масс.) концентрата “Виско–904 NIK–C”. Внести в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3 навеску ингибитора концентрата “Виско–904 NIK–C” с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм^3. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_2 изопропилового спирта (в см^3), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_2 = \frac{m_2 \cdot 1000}{0,44 \cdot 0,5},$$

где m_2 – масса навески концентрата ингибитора “Виско–904 NIK–C”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Сепакорр 5478 AM” для построения калибровочного графика. Ингибитор поставляется в виде концентрата “Сепакорр 5478 AM”, содержание активной части в котором составляет 80 % (масс.).

Товарная форма ингибитора должна содержать 40 % (масс.) активной части.

Внести в стеклянную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3 навеску концентрата ингибитора “Сепакорр 5478 AM” с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм^3. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_3 изопропилового спирта (в см^3), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_3 = \frac{m_3 \cdot 0,8 \cdot 1000}{0,4 \cdot 0,5},$$

где m_3 – масса навески концентрата ингибитора "Сепакорр 5478 AM", г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора "Додиген 4482–1" для построения калибровочной кривой. Ингибитор "Додиген 4482–1" поставляется в виде концентрата, содержание активной части в котором составляет 70 % (масс.). Товарная форма ингибитора должна содержать 40 % (масс.) активной части.

Внести в стеклянную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3 навеску концентрата ингибитора "Додиген 4482–1" с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм^3. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_4 изопропилового спирта (в см^3), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_4 = \frac{m_4 \cdot 0,7 \cdot 1000}{0,4 \cdot 0,5},$$

где m_4 – масса навески концентрата ингибитора "Додиген 4482–1", г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Построение калибровочного графика. Внести в делительную воронку 100 см^3 водного раствора соляной кислоты для экстракции.

Добавить в воронку градуированной пипеткой 0,1 см^3 стандартного раствора соответствующего ингибитора, количество которого соответствует его концентрации 0,5 мг/дм^3.

Внести в делительную воронку 10 см^3 раствора СА–1, закрыть пробкой и перемешать, перевернув воронку один раз. Добавить в воронку 20 см^3 хлороформа и не перемешивать в

течение 4 мин. Затем провести экстрагирование путем интенсивного встряхивания делительной воронки в течение 4 мин и дать содержимому отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин.

Слить из нижнего слоя в градуированную пробирку 18–19 см^3 экстракта. При попадании в экстракт капелек воды необходимо осторожно удалить их фильтровальной бумагой и перелить раствор в сухую пробирку.

Добавить в пробирку с экстрактом 1 см^3 изопропилового спирта, закрыть пробкой и перемешать, перевернув пробирку один раз. Раствор должен быть прозрачным.

Произвести измерение оптической плотности или светопропускания на фотоколориметре в кюветах с длиной поглощающего свет слоя 20 и 10 мм на длине волны 420 нм с чувствительностью 2 (возможно использование светофильтра 400 нм). В качестве раствора сравнения используют хлороформ.

Определить содержание ингибитора по калибровочной кривой и записать результат.

Промыть кюветы после анализа хлороформом и высушить.

П р и м е ч а н и е. Каждый раз для дозировки стандартного раствора ингибитора в делительную воронку необходимо использовать чистую и высушенную градуированную пипетку. После использования пипетку промыть изопропиловым спиртом и высушить.

Выполнить измерения, внеся в делительную воронку с водным раствором соляной кислоты для экстракции объемы стандартного раствора ингибитора в соответствии с данными, приведенными в табл. 9.2, в которой также приведены соответст-

Таблица 9.2

Объемы растворов ингибиторов в изопропиловом спирте и концентрации товарной формы ингибиторов в 100 см^3 водного раствора. Содержание товарной формы ингибитора в изопропиловом спирте 500 мг/дм^3

Объем стандартного раствора ингибитора в изопропиловом спирте для добавления в 100 см^3 водного раствора, см^3	Концентрация товарной формы ингибитора в 100 см^3 водного раствора, мг/дм^3	Объем стандартного раствора ингибитора в изопропиловом спирте для добавления в 100 см^3 водного раствора, см^3	Концентрация товарной формы ингибитора в 100 см^3 водного раствора, мг/дм^3
0,10	0,5	1,60	8,0
0,20	1,0	1,80	9,0
0,40	2,0	2,00	10,0
0,60	3,0	2,40	12,0
0,80	4,0	2,80	14,0
1,00	5,0	3,20	16,0
1,20	6,0	3,60	18,0
1,40	7,0	4,0	20,0

вующие концентрации ингибитора. Далее анализ проводить по прописи. В процессе всего цикла анализов раствор ингибитора в изопропиловом спирте рекомендуется перемешивать на магнитной мешалке.

Построить на основании полученных данных калибровочные графики в координатах: оптическая плотность (или светопропускание) – концентрация ингибитора для кювет с длиной поглощающего свет слоя 20 и 10 мм. Для каждого из ингибиторов строятся свои градуировочные графики.

Проведение анализа ингибиторов в водах

Внести в делительную воронку анализируемую пробу воды. Объем вносимой пробы зависит от содержания в ней ингибитора.

Добавить в воронку с пробой до общего объема 100 см^3 дистиллированной воды и 4 капли соляной кислоты HCl (1:1).

Внести в делительную воронку 10 см^3 раствора СА–1, закрыть крышкой и перемешать, перевернув воронку один раз.

Примечание. Покраснение или пожелтение анализируемого раствора после введения СА–1 свидетельствует об отклонении водородного показателя среды от величины $pH = 4,0$, соответственно $pH < 4,0$ или $pH > 4,0$. В этом случае анализ надо повторить заново в следующей последовательности: внести в делительную воронку анализируемую пробу воды и добавить до общего объема 100 см^3 дистиллированной воды. Нейтрализовать раствор в делительной воронке раствором 1 моль/дм^3 $NaOH$ (в случае $pH < 4,0$) или раствором 1 моль/дм^3 HCl (в случае $pH > 4,0$) до $pH = 4,0$. Величину водородного показателя можно контролировать по индикаторной бумаге. Далее анализ выполняется по прописи.

Добавить в воронку 20 см^3 хлороформа и не перемешивать в течение 4 мин. Затем провести экстрагирование путем интенсивного встряхивания делительной воронки в течение 4 мин и дать содержимому отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин.

Слить из нижнего слоя в градуированную пробирку 18–19 см^3 экстракта. При попадании в экстракт капелек воды необходимо осторожно удалить их фильтровальной бумагой и перелить раствор в сухую пробирку.

Добавить в пробирку с экстрактом 1 см^3 изопропилового спирта, закрыть пробкой и перемешать, перевернув пробирку один раз. Раствор должен быть прозрачным. В случае помутнения содержимое пробирки перенести в ту же делительную воронку с оставшимся водным раствором, экстрагировать в

течение 4 мин, дать отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин. Далее провести анализ.

Произвести измерение оптической плотности или светопропускания на фотоколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 и 10 мм при длине волны 420 нм (возможно использование светофильтра 400 нм). В качестве раствора сравнения используют хлороформ.

Определить содержание ингибитора по калибровочной кривой и записать результат.

Промыть кюветы после анализа хлороформом и высушить.

Время проведения анализа 40 мин.

Проведение анализа ингибиторов в углеводородах

Внести в делительную воронку анализируемую пробу углеводородов. Объем пробы определяется содержанием в ней ингибитора. Добавить в воронку петролейный эфир или бензин до общего объема смеси 100 $см^3$. Бензин предварительно необходимо очистить возгонкой при 180 °С от возможно присутствующих в нем ингибиторов коррозии и тяжелых фракций.

Внести 50 $см^3$ водного раствора соляной кислоты для проведения экстракции в делительную воронку с пробой углеводородов и провести экстрагирование путем энергичного встряхивания смеси в течение 1 мин.

Дать слоям разделиться и слить нижний водный слой в другую делительную воронку.

Внести в первую делительную воронку с пробой углеводородов оставшиеся 50 $см^3$ водного раствора соляной кислоты и провести повторное экстрагирование.

Дать слоям отстояться и слить нижний водный слой во вторую делительную воронку, объединив водные растворы двух экстракций, добавить в воронку 10 $см^3$ раствора СА–1, закрыть пробкой и перемешать, перевернув воронку один раз.

Определить содержание ингибитора по методике определения содержания ингибитора в воде.

Обработка результатов измерений

Концентрация ингибитора (в $мг/дм^3$) в исходной пробе воды или углеводородов определяется по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{V},$$

где a – концентрация ингибитора, определенная по калибровочному графику, $мг/дм^3$; V – объем пробы, взятый на анализ, $см^3$.